

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP00/06289

13.10.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

JP00/6289

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 9月13日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第258509号

REC'D 04 DEC 2000

WIPO

PCT

出 願 人
Applicant(s):

旭化成工業株式会社

JU

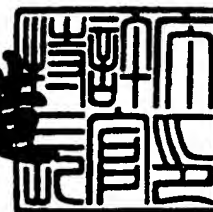
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月17日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3094841

【書類名】 特許願
 【整理番号】 11P742
 【提出日】 平成11年 9月13日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 C08G 63/88
 【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成工業株式
 会社内

【氏名】 加藤 仁一郎

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成工業株式
 会社内

【氏名】 藤本 克宏

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社

【代表者】 山本 一元

【代理人】

【識別番号】 100103436

【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 英夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100068238

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 猛

【選任した代理人】

【識別番号】 100095902

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 穰

【書類名】

要約書

【要約】

【解決手段】 ポリトリメチレンテレフタレートを少なくとも50重量%以上含むポリマーを解重合して得られるエステル形成性モノマーであって、アクロレイン含量が3重量%以下であることを特徴とするエステル形成性モノマー。

【効果】 本発明によって、P T Tを使った繊維、フィルム、樹脂製品、製造段

階で排出された屑ポリマーから、高純度の原料モノマーを効率よく回収できる。

更に、本発明の回収されたエステル形成性モノマーを再度P T Tや、P E T等のP T T以外のポリマー製造に使用しても、バージンモノマーを使用した時と同等の品質を持つポリマーを得ることができる。

本発明は、廃P T Tの良好なケミカルリサイクル手段を提供するものであり、省資源化、環境保全、製造コストの低減が達成できる。

【選択図】

なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日	1990年 8月16日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名	旭化成工業株式会社

【書類名】 明細書

【発明の名称】 回収されたモノマー及びその回収方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリトリメチレンテレフタレートを少なくとも50重量%以上含むポリマーを解重合して得られたエステル形成性モノマーであって、アクロレイン含量が3重量%以下であることを特徴とするエステル形成性モノマー。

【請求項2】 ポリエステル形成性モノマーが、テレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)、1,3-プロパンジオールから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載のエステル形成性モノマー。

【請求項3】 テレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)のb値が2以下であることを特徴とする請求項2記載のエステル形成性モノマー。

【請求項4】 1,3-プロパンジオールのハーゼン色が40以下であることを特徴とする請求項2記載のエステル形成性モノマー。

【請求項5】 ポリトリメチレンテレフタレートを少なくとも50重量%以上含むポリマーを水、モノアルコール、1,3-プロパンジオールから選ばれた少なくとも1種を用いて、テレフタル酸、テレフタル酸ジアルキル、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)、1,3-プロパンジオールから選ばれた少なくとも1種に解重合するに際し、該解重合をpH5~14、温度50~450℃で行うことを特徴とするエステル形成性モノマーの回収方法。

【請求項6】 請求項5で得たテレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)にモノアルコールを反応させてテレフタル酸ジアルキル又は/及び1,3-プロパンジオールに分解するに際し、該分解をpH5~14、温度40~450℃で行うことを特徴とするエステル形成性モノマーの回収方法。

【請求項7】 請求項1記載のエステル形成性モノマーを少なくとも1重量%使用することを特徴とするL値が75以上、b値が10以下のポリエステル。

【請求項8】 ポリエステルがポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートから選ばれた少なくとも1種

【選任した代理人】

【識別番号】 100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033396

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

であることを特徴とする請求項7記載のポリエステル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリトリメチレンテレフタレートを少なくとも50重量%以上含むポリマーを解重合して得られたエステル形成性モノマー及びその回収方法に関するものである。更に詳しくは、回収されたモノマーを再度ポリマー製造に使用しても、バージンモノマーを使用した時と同等の品質を持つポリマーを得ることが可能な、高純度の回収されたエステル形成性モノマー及びその回収方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリトリメチレンテレフタレート（以下「PTT」と略記する）繊維は、1950年代から、低弾性率から由来するソフトな風合い、優れた弾性回復性、易染性といったナイロン繊維に類似した性質と、ウォッシュアンドウエアー性、寸法安定性、耐黄変性といったポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と略記する）繊維に類似した性質を併せ持つ画期的な繊維であることが知られていた。しかしながら、ごく最近まで原料となる1,3-プロパンジオールの安価な製造法が確立されていなかったため、工業的にPTT繊維を生産することはできなかった。しかしながら、1990年代後半になって、1,3-プロパンジ奥ールの工業的製造法が確立されたので、一気にPTT繊維事業が拡大し始めた。

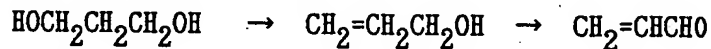
【0003】

新たな合成繊維事業がひとたび起こると、ポリマーや繊維製造段階で出るポリマー屑、繊維屑、または使用された繊維製品屑のリサイクル技術確立することが、環境保全、製造コスト低減の観点から必要となる。特に、回収された雑多なポリマー屑を化学的に分解して有用な原料に再度リサイクルする、いわゆるケミカルリサイクルの技術確立することが必須となってくる。しかしながら、PTT繊維事業におけるケミカルリサイクル技術については、その事業の歴史が始まったばかりであるために、従来確立されていなかった。

【0004】

PTTは、PETやポリブチレンテレフタレートと類似した化学構造を有しているため、例えば、PET関連のケミカルリサイクル技術がそのまま転用できると考えるかもしれないが、PTTはPETに比べて化学的、熱的に極めて変性しやすく、PETの回収技術をそのまま用いると、有用なモノマーの回収率やその品質が大きく低下しやすいことが本発明者からの検討で明らかとなった。

とりわけ、PTTを分解した場合に生成する1,3-プロパンジオールは、回収反応を行う時にその一部が以下の反応式に従ってアリルアルコールやアクロレインとなりやすいという特徴を持つ。



【0005】

アリルアルコールやアクロレインの生成量が多くなると、1,3-プロパンジオールの回収率が低下する。更に、発生したアリルアルコールやアクロレインは回収されたモノマーに取り込まれて残存しやすくなり、回収モノマーの純度を低下させる他、特にアクロレインを大量に含んだモノマーは再度PTT製造に使用すると、重合反応速度が遅くなったり、得られたポリマーの色相を悪くするといった問題があることがわかった。

このようにPTT屑からモノマーを回収する時のPTT特有の問題の提案及びその解決手段は、過去検討されていなかった。

【0006】

特開平6-72922号公報には、屑PETを水素添加触媒の存在下、水素加圧下、加水分解させてテレフタル酸を得る方法が開示されている。また、特開昭53-63338号公報には芳香族ジカルボン酸と炭素数2～6の脂肪族グリコールからなるポリエステルを酢酸等の脂肪酸とエステル交換触媒存在下、分解し、芳香族ジカルボン酸を回収する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法を用いて屑PTTを分解すると、アクロレインやアリルアルコールが大量に発生し、上で説明したような問題が生じた。

以上のようにPTTのケミカルリサイクル技術は、確立されていないのが現状であり、今後のPTT事業の拡大を考慮すると、この技術の構築は是非とも必要

である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとしている課題は、ポリトリメチレンテレフタレートを少なくとも50重量%以上含むポリマーから高純度のエステル形成性モノマーを高回収率で回収する技術の確立である。更に詳しくは、回収されたエステル形成性モノマーを再度ポリマー製造に使用しても、バージンモノマーを使用した時と同等の品質を持つポリマーを得ることが可能な、高純度の回収されたエステル形成性モノマー及びその回収方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、PTTを主に含むポリマー屑をモノマーまで分解する方法を詳細に検討した結果、回収されたモノマーを再度ポリマー製造に使用しても、バージンモノマーを使用した時と同等の品質を持つポリマーを得ることが可能であるためには、回収モノマー中の特定の不純物の量が重要であること、このような高純度モノマーを回収するためには、特定の回収条件が必要であることを見出し、更に検討の結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、ポリトリメチレンテレフタレートを少なくとも50重量%以上含むポリマーを解重合して得られたエステル形成性モノマーであって、アクロレイン含量が3重量%以下であることを特徴とするエステル形成性モノマーを提供するものである。

【0009】

本発明のエステル形成性モノマーは、PTTを少なくとも50重量%以上含むポリマーを解重合して得られたエステル形成性モノマーであって、アクロレイン含量が3重量%以下であることを特徴とするエステル形成性モノマーである。ここで、エステル形成性モノマーとは、ポリエステルを製造する際に原料となりうるモノマーを意味し、通常、ジカルボン酸、ジカルボン酸エステル、ジオールを指す。具体的には、テレフタル酸、テレフタル酸ジメチルに代表されるテレフタル酸ジアルキル、テレフタル酸モノメチルに代表されるテレフタル酸モノアルキ

ル、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)、テレフタル酸メチル(3-ヒドロキシプロピル)、テレフタル酸金属塩、1, 3-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオールのモノエステル、1, 3-プロパンジオールのジエステル等が挙げられる。これらのエステル形成性モノマーのうち、テレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)、1, 3-プロパンジオールが、ポリエステル原料として重合反応性が優れているので特に好ましい。

【0010】

本発明のエステル形成性モノマーは、アクロレイン含量が3重量%以下であることが必要である。アクロレインが残存したまま、再度PTTの重合原料として使用すると重合速度が遅くなったり、得られたPTTの白度が低下する欠点を有する。アクロレイン含量は好ましくは2重量%以下であり、更に好ましくは1重量%以下であり、最も好ましくは0.5重量%以下である。更に、回収されたテレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)、1, 3-プロパンジオールは、アクロレイン含量が3重量%以下である他、その透明度が高い方が再度重合して得られるPTTの白度がよくなるためにより好ましい。テレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)の場合は、b値が2以下が好ましく、更に好ましくは0.5以下である。また、1, 3-プロパンジオールの場合は、ハーゼン色が40以下が好ましく、更に好ましくは30以下であり、最も好ましくは20以下である。

【0011】

以下、本発明のエステル形成性モノマーの好ましい製造方法を説明する。

本発明に用いるPTTを少なくとも50重量%以上含むポリマーは、未使用又は使用済の、PTTチップ屑、押出機のドレインポリマー、屑糸、屑フィルム、屑樹脂製品、不要衣料、不要産業資材、不要不織布、不要カーペット等であり、特に制限はない。また、染色、表面処理剤等の加工剤処理が施されてたものでもよく、更には、乳化液、懸濁液、溶液等であってもよい。また、PTTは共重合されていてもよく、例えば、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸テトラブチルホスホニウム、イソフタル酸、1, 4-ブタンジオール

、アジピン酸、ポリアルキレングリコール等が、例えば0.05～98重量%共重合されていてもよい。また、50重量%未満の範囲内でP T T以外のポリマー、例えば、P E T、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリカーボネート等を含んでいてもよく、更にはポリマー以外の屑、例えば、金属屑、紙、無機物、金属、食品等を含んでいてもよい。好ましくは、P T Tのモノマー回収率を高めるためには、ポリマー中のP T Tの含有量は80重量%以上が好ましく、更に好ましくは、90重量%以上である。また、回収前処理として、金属、紙、石、砂等の異物を除くことが好ましく、また、添加剤、表面処理剤、染料等のポリマーに含まれる物質を除去するために、適宜洗浄することが好ましい。

【0012】

本発明のエステル形成性モノマーは、ポリトリメチレンテレフタレートを少なくとも50重量%以上含むポリマーを、水、メタノール、エタノール等のモノアルコール、1,3-プロパンジオールから選ばれた少なくとも1種を用いて、テレフタル酸、テレフタル酸ジメチルやテレフタル酸ジエチル等のテレフタル酸ジアルキル、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)、1,3-プロパンジオールの少なくとも1種に解重合するに際し、解重合をpH5～14、温度50～450℃で行うことで得られる。水を用いる場合は、テレフタル酸へ、メタノール、エタノール等のモノアルコールを用いる場合は、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル等のテレフタル酸ジアルキルへ、1,3-プロパンジオールを用いる場合は、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)へと解重合される。また、いずれの溶剤を使った場合でも1,3-プロパンジオールを回収することができる。

【0013】

用いる水、メタノール等のアルコール、1,3-プロパンジオールには、必要に応じて他の溶剤を混合してもよい。また、解重合を加速するために、解重合を加速するための薬剤、例えば、アルカリ、触媒等を投入してもよい。この解重合において、pHを5～14に設定することが特に好ましい。pHを5未満に設定すると、1,3-プロパンジオールの脱水反応が起こり、アリルアルコールやア

クロレインの発生が起きやすくなるので、分離操作が煩雑になるので好ましくない。特に、pHを8~14で解重合を行うことは好ましい。なぜならば、アルカリ性で解重合を行うと、解重合中にごく少量生成したアリルアルコールやアクロレインが、水酸イオンと反応して催涙性が大きく低下するからである。更に、アリルアルコールやアクロレインは水溶性物質に変換されるので、沸点が大きく上昇し、使用した溶剤中に溶解し易くなるので、回収されたエステル形成性モノマーを汚染しにくくなるからである。更に、解重合は50~450℃で行うことが好ましく、50℃未満では、反応が徐々にしか起こらず、回収効率が悪くなり、また450℃を越えると、副反応が起こり回収物の着色が激しくなってしまう、好ましくは、70~300℃の範囲である。また、解重合の温度が用いる溶剤の沸点を越える場合には、液体状態を保つために加圧してもよく、この時に溶剤は臨界状態になっていてもよい。

【0014】

以下、回収するエステル形成性モノマーごとに、より好ましい解重合方法を説明する。

ポリマーをテレフタル酸へと解重合するときは、好ましくはアルカリ存在下、該ポリマーと水を混合し、pH8~14、温度150~450℃で加水分解するのが加水分解速度を速くできるという観点から好ましい。また、ポリマーをテレフタル酸ジメチル等のテレフタル酸ジアルキル、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)へと解重合するときは、好ましくはアルカリ存在下、該ポリマーとメタノール、エタノール等のモノアルコール又は1,3-プロパンジオール等のアルコールを混合し、pH8~14、温度150~450℃にて加水分解するのが加水分解速度を速くできるという観点から好ましい。特に、好ましくは、pH8~14、温度150~300℃である。

【0015】

アルカリとしては、公知のものが使用でき、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マンガン等のアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属や、アンモニウム等の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、炭酸塩や、アンモニア、アミン等の有機塩基を用いることができる。加水分解に使用するアルカリの量として

は、ポリマー屑中のエステル基に対して、通常は0.01~20当量、好ましくは1~7当量である。用いる水の量としては、ポリマー屑の量に対して、1~100000倍が好ましい。また、反応時間は10分~48時間程度である。

加水分解を行うと、ポリエステル成分は、テレフタル酸塩、1,3-プロパンジオールを含んだ加水分解液となる。この加水分解液に硫酸、リン酸等のテレフタル酸よりも強い酸を添加し、テレフタル酸を遠心分離、濾過等の公知の固液分離法を適用して回収する。テレフタル酸を分離する前には、着色を抑えるために、活性炭処理を施してよい。また、得られたテレフタル酸は水、アルコール等を用いて再結晶してもよい。

【0016】

ポリマーからテレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル等のテレフタル酸ジアルキル、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)へ解重合するときには、好ましくは触媒を存在させて、メタノール、エタノール等のモノアルコール又は/及び1,3-プロパンジオールを用い、pH5~14、温度100~450℃で解重合を行うことが好ましい。触媒としては、カルシウム、ナトリウム、リチウム、マンガン、マグネシウム、アンチモン、チタン等の酢酸塩、ギ酸塩、炭酸塩、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシド、酸化チタン、シリカ、酸化チタン/シリカ共沈物等が挙げられる。これらの触媒の添加量としては、ポリマー重量に対して、0.001~10重量%が好ましく、特に好ましくは、0.01~1重量%である。用いるアルコールの量としては、ポリマー屑の量に対して、1~100000倍が好ましい。また、反応時間は10分~48時間程度である。

【0017】

テレフタル酸、テレフタル酸ジアルキル又は、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)は、解重合反応した液から結晶として析出してくるので、公知の方法を用いて、遠心分離、濾過等の公知の固液分離法を適用して回収する。

水、アルコール、1,3-プロパンジオールのいずれを用いる場合であっても、1,3-プロパンジオールは、公知の蒸留により回収することができる。蒸留は純度を高めるために繰り返してもよい。

また、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル等のテレフタル酸ジアルキルを得る場合は、一度テレフタル酸ビス（3-ヒドロキシプロピル）を生成させてから、これにメタノール、エタノール等のモノアルコールを作用させてもよい。この場合にも、上記で説明したアルカリを用いることが好ましく、pH 5～14、好ましくはpH 8～14で、温度40～450℃程度で反応させる。

【0018】

こうして解重合により得られたエステル形成性モノマーは、再度、PTT、PET、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル原料として使用できる。この場合の重合方法としては、公知の方法をそのまま適用してよい。もちろん、本発明のエステル形成性モノマーは、バージンモノマーと混合して使用してもよく、再度、ポリエステルの重合に使用するモノマーの1重量%以上、更には10重量%以上、更には、70重量%以上も使用することができる。本発明のエステル形成性モノマーは、純度が高いので再度得られたポリエステルも高い品質を有する。特に、白度はバージンモノマーを使用したときと同等のものが得られ、明るさを示すL値は75以上、好ましくは80以上、更に好ましくは85以上も達成できる。また、黄色みを表すb値は10以下であり、好ましくは7以下、更に5以下も達成できる。

【0019】

【実施例】

以下、本発明を具体例を挙げて更に詳細に説明する。本発明の実施例などで用いる各種の測定値は以下の測定法により測定した。

(1) アクロレイン量

回収したエステル形成性モノマーの¹H-NMRスペクトル（核磁気共鳴スペクトル）から測定した。

(2) L値、b値

スガ試験機社製のカラーコンピューターを用いて測定した。

(3) ハーゼン色

試料を比色管に入れ、ハーゼン色No. 10～No. 500の標準比色管と比色して試料と標準比色管と一致する数値をハーゼン色とした。一致しない場合は

、最も近似した濃と淡のハーゼン色を求め、その中間値をハーゼン色とした。

【0020】

(4) 回収率

回収率は以下の式に従って測定した。

$$\text{回収率} = (A/B) \times 100 (\%)$$

A：実際に回収したエステル形成性モノマーの重量

B：使用したポリマーを解重合した時に回収できるエステル形成性モノマーの理論重量

(5) 極限粘度

極限粘度 $[\eta]$ は次式の定義に基づいて求められる値である。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_r - 1) / C$$

定義式中の η_r は純度98%のO-クロロフェノールで溶解したポリトリメチレンテレフタレートポリマーの希釈溶液の35℃での粘度を、同一温度で測定した上記溶剤自体の粘度で割った値であり、相対粘度と定義されているものである。また、Cは上記溶液100ml中のグラム単位による溶質重量値である。

【0021】

【実施例1】

極限粘度0.9、水分率30ppmのPTTチップを270℃で押し出したドレイン物（ドレイン屑）100g、2重量%の水酸化ナトリウム水溶液500gを3リットルのオートクレーブに仕込み、pH13.5、250℃で2時間加水分解した。オートクレーブの蓋を開けた時には、特に臭気は出ていなかった。

反応後、希硫酸を添加し反応物を酸性化して、テレフタル酸をほぼ定量的に回収した。回収したテレフタル酸中のアクロレイン量は0.2重量%、b値は0.5であった。また、残液を0.5torrの減圧下、単蒸留して回収率90%で1,3-プロパンジオールを回収した。回収した1,3-プロパンジオール中のアクロレイン量は、0.8重量%であり、ハーゼン色は20と良好であった。

【0022】

【比較例1】

、最も近似した濃と淡のハーゼン色を求め、その中間値をハーゼン色とした。

【0020】

(4) 回収率

回収率は以下の式に従って測定した。

$$\text{回収率} = (A/B) \times 100 (\%)$$

A：実際に回収したエステル形成性モノマーの重量

B：使用したポリマーを解重合した時に回収できるエステル形成性モノマーの理論重量

(5) 極限粘度

極限粘度 $[\eta]$ は次式の定義に基づいて求められる値である。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_r - 1) / C$$

$$C \rightarrow 0$$

定義式中の η_r は純度 98% の α -クロロフェノールで溶解したポリトリメチレンテレフタレートポリマーの希釈溶液の 35℃ での粘度を、同一温度で測定した上記溶剤自体の粘度で割った値であり、相対粘度と定義されているものである。また、C は上記溶液 100 ml 中のグラム単位による溶質重量値である。

【0021】

【実施例 1】

極限粘度 0.9、水分率 30 ppm の PTT チップを 270℃ で押し出したドレイン物（ドレイン屑）100 g、2 重量% の水酸化ナトリウム水溶液 500 g を 3 リットルのオートクレープに仕込み、pH 13.5、250℃ で 2 時間加水分解した。オートクレープの蓋を開けた時には、特に臭気は出ていなかった。

反応後、希硫酸を添加し反応物を酸性化して、テレフタル酸をほぼ定量的に回収した。回収したテレフタル酸中のアクロレイン量は 0.2 重量%、b 値は 0.5 であった。また、残液を 0.5 torr の減圧下、単蒸留して回収率 90% で 1,3-プロパンジオールを回収した。回収した 1,3-プロパンジオール中のアクロレイン量は、0.8 重量% であり、ハーゼン色は 20 と良好であった。

【0022】

【比較例 1】

2重量%の水酸化ナトリウム水溶液の代わりに、2Nの硫酸を用いて、加水分解を行った。加水分解中のpHは1.3であった。反応後、オートクレーブの蓋を開けた時には、アクロレイン臭いが激しかった。また、テレフタル酸は析出していた。生成したテレフタル酸を濾過して単離したが、回収率は48%と低く、テレフタル酸中のアクロレイン量は3.3重量%であり、b値は3.9と黄色みを帯びていた。また、残液を0.5 torrの減圧下、単蒸留して1,3-プロパンジオールを回収したが回収率は73%と低く、アクロレイン含量は4.5重量%、ハーゼン色は50と悪かった。

【0023】

【実施例2】

極限粘度0.9のPTTチップ90g、極限粘度0.62のPETチップ10g、1,3-プロパンジオール1000g、酢酸ナトリウム50mgを3リットルのオートクレーブに仕込み、200℃、60分加熱した。分解反応中のpHは7.4であった。反応後、冷却し、1500rpmの遠心分離器を用いて、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)を回収率87%で回収した。回収したテレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)中のアクロレイン量は1.6重量%であり、b値は、1.8であった。また、残液を0.5 torrの減圧下、単蒸留して回収率94%で1,3-プロパンジオールを回収した。回収した1,3-プロパンジオール中のアクロレイン量は0.3重量%であり、ハーゼン色は10と良好であった。

【0024】

【比較例2】

極限粘度0.9のPTTチップ90g、極限粘度0.62のPETチップ10g、1,3-プロパンジオール1000g、2N硫酸15gを3リットルのオートクレーブに仕込み、200℃、120分加熱した。分解反応中のpHは1.5であった。反応後、冷却し、1500rpmの遠心分離器を用いて、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)を回収率47%で回収した。回収したテレフタル酸中のアクロレイン量は4.7重量%であり、b値は4.6と黄色みを帯びていた。また、残液を0.5 torrの減圧下、単蒸留して1,3-プロパンジ

オールを回収したが、回収率は46%と低く、アクロレイン含量は、4.2重量%、ハーゼン色は45と悪かった。

【0025】

【実施例3】

実施例2で得たテレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)100g、メタノール1500g、炭酸ナトリウム5gを3リットルのオートクレープに仕込み、65℃、120分加熱した。分解反応中のpHは12.2であった。反応後、冷却し、1500rpmの遠心分離器を用いて、テレフタル酸ジメチルを回収率95%で回収した。回収したテレフタル酸ジメチル中のアクロレイン量は1.2重量%であり、b値は0.2と良好であった。

また、得られたテレフタル酸ジメチルを220℃で減圧蒸留したところ、回収したテレフタル酸ジメチル中のアクロレイン量は、0.1重量%以下、b値は0.1まで向上した。

【0026】

【実施例4】

極限粘度0.62のPTTチップ90g、メタール2000g、チタンテトラブトキシド90mgを3リットルのオートクレープに仕込み、250℃、360分加熱した。この時、メタノールは超臨界状態であった。分解反応中のpHは7.8であった。

反応後、冷却し、1500rpmの遠心分離器を用いて、テレフタル酸ジメチルを回収率81%で回収した。回収したテレフタル酸ジメチル中のアクロレイン量は1.1重量%であり、b値は0.26と良好であった。

また、得られたテレフタル酸ジメチルを220℃で減圧蒸留したところ、回収したテレフタル酸ジメチル中のアクロレイン量は、0.1重量%以下、b値は0.1まで向上した。

【0027】

【実施例5】

実施例1で回収したテレフタル酸を160g、実施例1で回収した1,3-プロパンオール160g、チタンテトラブトキシド0.15g、酢酸コバルト0.

0.15 gを重合釜に仕込み、243℃で7時間掛けて、エステル化反応を行った。その後、トリメチルホスフェートを80 mg加えた後、0.1 torrの真空下で270℃、3時間掛けて重縮合反応を行った。得られたPTTの固有粘度は、0.75であった。L値は、88、b値は4.3と良好であった。

これに対し、和光純薬（株）から購入したままのテレフタル酸と1,3-プロパンジオールを用いて上記重合実験と同様の重合を行ったところ、得られたPTTのL値は88、b値は4.2と実施例1で回収したモノマーを用いたPTTとほぼ同等の色相を示した。また、エステル化反応、重合速度もほぼ同程度であった。

【0028】

【比較例3】

比較例1で回収したテレフタル酸と1,3-プロパンジオールを用いて上記重合実験と同様の重合を行ったところ、得られたPTTのL値は72、b値は12.3であり、くすみと黄色みが見られた。また、実施例4と同じ固有粘度に達成するまでの重合速度が3.5時間とやや長くなった。

【0029】

【発明の効果】

本発明によって、PTTを用いた繊維、フィルム、樹脂製品、製造段階で排出された屑ポリマーから、高純度の原料モノマーを効率よく、回収できる。更に、本発明の回収されたエステル形成性モノマーを再度PTTや、PET等のPTT以外のポリマー製造に使用しても、バージンモノマーを使用した時と同等の品質を持つポリマーを得ることができる。

本発明は、廃PTTの良好なケミカルリサイクル手段を提供するものであり、省資源化、環境保全、製造コストの低減が達成できる。